电感耦合等离子体-飞行时间质谱仪（ICP-TOF-MS）的物理设计与仿真研究

周源[1,2]　韩昌财[1]　费泽杰[1]　刘艳成[1]　董常武[1]　刘洪涛[1]

1（中国科学院上海应用物理研究所　上海 201800）

2（中国科学院大学　北京 100049）

摘要　电感耦合等离子体质谱（Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS）是元素及同位素比分析的重要技术手段。其中飞行时间质谱（Time-of-flight Mass Spectrometer, TOF-MS)以其原理简单、灵敏度高、检测质量范围宽，并能一次获取全范围质量信息等特点在有机分子和生物医药检测领域获得广泛应用。本文针对钍基熔盐堆服役过程中铀及超铀元素的质量分析需求，实现了 ICP 离子源与 TOF-MS 相结合的物理设计并进行了仿真模拟。对离子通路的差分锥、偏转透镜、碰撞池、直流四极杆、单透镜、单反射飞行时间质量分析器等的电源参数进行优化，结合离子运动轨迹模拟验证了物理设计整体结构系统可行性。模拟结果显示：最优引导锥电压为-30 V；所设计偏转透镜系统最优偏转电压组合为-56 V 与-530 V；碰撞池最优碰撞压强为 1.6 Pa；直流四极杆与单透镜系统联用能将离子以 4 eV 左右的初动能接近水平状态引入 TOF 加速场；脉冲场电压为±200 V、加速电压为-1600 V、一级反射电压为 48 V、二级反射电压为 680 V 时 TOF-MS 的质量分辨率 M/ΔM 大于 4000。研究结果为后续的加工制造和搭建调试提供了重要的理论参考依据。

关键词　电感耦合等离子体；碰撞池；飞行时间质谱；仿真

中图分类号　TL82

DOI:

Physical design and simulation of inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometer (ICP-TOF-MS)

ZHOU Yuan[1,2]　HAN Changcai[1]　FEI Zejie[1]　LIU Yancheng[1]　DONG Changwu[1]　LIU Hongtao[1]

1(*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

2(*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract　**[Background]**: Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) is an important technique for elemental and isotope ratio analysis. Among them, time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) has been widely used in the field of organic molecule and biomedical detection due to its simple principle, high sensitivity, wide detection quality range, and ability to obtain a full range of mass information at one time. **[Purpose]**: This study aims to meet the quality analysis requirements of uranium and transuranic elements during the operation of Thorium-based Molten Salt Reactors (TMSR) by designing and simulating the physical integration of an inductively coupled plasma ion

---

中国科学院科技平台专项任务（No.2024000039），山东能源研究院企业联合基金项目 (SEI U202312)资助

第一作者：周源，男，1997 年出生，2022 年于河南工业大学毕业，现为硕士研究生，主要研究领域为核技术及应用

通讯作者：刘洪涛，E-mail:liuhongtao@sinap.ac.cn

收稿日期：20XX-00-00，修回日期：20XX-00-00

Supported by the special task of the science and technology platform of the Chinese Academy of Sciences (No.2024000039) , Shandong Energy Institute (SEI) (SEI U202312)

First author: Zhou Yuan, male, born in 1997, graduated from Henan University of Technology in 2022, master student, focusing on nuclear technology and applications

Corresponding author:LIU Hongtao, E-mail: liuhongtao@sinap.ac.cn

Received date: 20 XX-00-00, revised date: 20XX-00-00

source with TOF-MS. **[Methods]**: A physical model was developed in accordance with the structural principles. Ion optical simulation software was employed to simulate the configurations of the ion transport system, including the differential cone, deflection lens, collision cell, direct current quadrupoles (DCQ), and single lens. The rationality of these designs was validated through simulation results. The optimal collision pressure for the collision cell was determined by systematically varying the pressure. Additionally, the TOF design parameters were calculated, and simulations were conducted to optimize the voltage settings, thereby enhancing the resolution. **[Results]**: With the assistance of simulation, the optimal guide cone voltage for the differential cone system was determined to be -30 V. The optimal deflection voltage combination for the designed deflection lens system was identified as -56 V and -530 V. The optimal collision pressure within the collision cell was established as 1.6 Pa. The DCQ coupled with the single-lens system can introduce ions into the TOF acceleration field with an initial kinetic energy of approximately 4 eV in a near-horizontal state. When the pulse field voltage is set to ±200 V, the accelerating voltage is -1600 V, the first-stage reflection voltage is 48 V, and the second-stage reflection voltage is 680 V, the mass resolution (M/ΔM) of the TOF-MS exceeds 4000. **[Conclusions]**: The research results provide an important theoretical reference for the subsequent processing, manufacturing, construction and commissioning.

Key words　Inductively coupled plasma; Collision cell; Time-of-flight mass spectrometer; Simulation

电感耦合等离子体质谱仪(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)自 20 世纪 80 年代问世以来因其灵敏度高、检出限低、检测速度快等诸多优点[1]，已成为痕量和超痕量元素分析首选的检测技术，目前广泛应用于环境[2]、核工业[3-4]、材料科学[5]、食品安全[6]等领域。在 ICP-MS 应用中，一般采用液体进样方式进行质谱检测，固体样品主要通过酸溶液消解后进行分析，对于一些难溶的固体样品采用激光烧蚀和气体载带的方式实现进样，气体样品则可以采用直接进样的方式完成气体样品分析。因 ICP-MS 可以有效的处理气体、液体和固体等全样品分析，使得其在分析检测领域近些年得到了快速发展。

熔盐反应堆是第四代核反应堆的 6 种候选堆型之一[7]，而钍基熔盐堆服役过程中对含铀燃料盐的品质把控及乏燃料的分析处理都需要对铀等涉核元素含量进行分析[8-9]。为服务于钍基熔盐堆对铀及超铀等复杂样品的多元素的质量分析需求，同时满足高分辨以区分同质异位素（例如 $^{3}H^{+}$与 $^{3}He^{+}$）[10-11]，需自研相关同位素质谱仪器。单四极杆作为质量分析器的质谱仪（Inductively Coupled Plasma Quadruple Mass Spectrometer, ICP-Q-MS）虽然结构简单但是其质谱分辨率相对较低、多元素检测中需逐个扫描使得分析速度较慢[12]，高分辨双聚焦扇形场质谱仪（Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometer, ICP-SF-MS）虽能实现质谱的高分辨却因其结构复杂且加工制造成本高[13]，相比之下，由 Myers 等人率先开发的电感耦合等离子体飞行时间质谱技术（Inductively Coupled Plasma Time-of-flight Mass Spectrometry, ICP-TOF-MS）在近些年的不断发展下，不仅结构上较为简单，而且检测速度快、能够同时进行多种元素的检测，并且能够满足同质异位素高分辨的分辨的需求[14-15]。

如何将连续离子束高效的传输到 TOFMS 中一直是大气压离子源与 TOFMS 耦合的重要研究方向，ICP 作为连续的大气压离子源也不例外。Myers 等设计三个圆柱电极将来自于差分锥系统的连续离子束聚焦到 TOF 的加速场中并借助电场仿真软件进行了聚焦效果的模拟分析[16]，后来用直流四极杆代替第三个圆柱形电极提升离子聚焦效果，提升了正交 TOFMS 的离子通量和分辨率[17]；Sakata 等利用仿真模拟方法模拟安捷伦 7500s 的接口系统的等离子体边界的位置和形状是影响离子透镜聚焦特性和传输的关键因素[18]；Yogesh 等使用电场模拟设计了 MC-ICPMS，并成功在实验室完成了搭建测试[19]；孙传强等借助于离子在电场中运动的模拟对 ICP-MS 离子提取及传输透镜进行参数优化以指导自研样机的调谐[20]。可见离子光学模拟是目前质谱仪研发中必不可少的关键手段，为实现电感耦合等离子体（Inductively Coupled Plasma, ICP）离子源与飞行时间质谱仪（Time-of-flight Mass Spectrometer, TOF-MS）相结合，本文将借助于离子光学模拟软件对 ICP-TOF-MS 离子通路中差分锥、偏转透镜、碰撞池、直流四极杆、单透镜、单反射飞行时间质量分析器等关键结构进行了物理设计，通过仿真研究各结构的电源参数对离子运动轨迹的影响，以优化各结构之间的空间参数。本文的研究内容，有利于对离子轨迹有更加直观的理解与认识，为正在设计搭建的 ICP-TOF-MS 提供理论支持。

1　电感耦合等离子体飞行时间质谱装置及原理

物理模拟设计的 ICP-TOF-MS 质谱仪结构原理简图如图 1 所示，根据功用划分为 ICP 离子源进样系统（图中Ⅰ区）、差分锥系统（图中Ⅱ区）、偏转透镜（图中Ⅲ-①）、碰撞池（图中Ⅲ-②）、直流四极杆（图中Ⅲ-③）、单透镜（图中Ⅳ-④）、真空系统（图中Ⅴ区）、单反射飞行时间质谱（图中Ⅳ区）及数据收集处理系统（图中Ⅵ区）等。

该装置的工作原理：样品溶液首先由蠕动泵进行采取，经过雾化器进行雾化形成气溶胶液滴，在辅助气（氩气）的推动下经由雾化室对较大的气溶胶液滴进行过滤[21]，而后在氩气的推动下在环绕着高温电感线圈的矩管中心通道内进行样品蒸发、解离、原子化、电离等过程[22]，通过差分锥系统将产生的离子源引入到真空质谱系统中，经由偏转透镜、碰撞池及聚焦透镜进入到单反射飞行时间质量分析器中，由探测器接收离子信号，经过数据处理系统的处理最终将分析结果输出到用户界面。

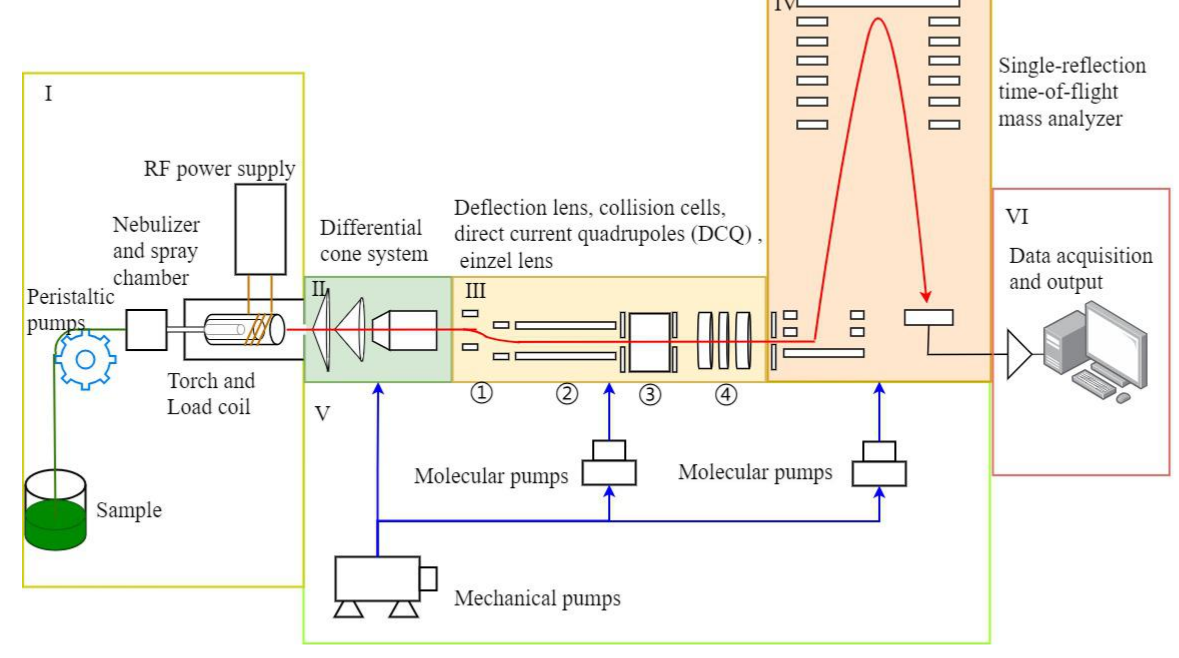


图 1　ICP-TOF-MS 结构原理图

Fig.1　Schematic diagram of the designed ICP-TOF-MS

2　模拟及分析

基于仪器的物理结构设计，使用带电粒子光学模拟软件 SIMION 软件开展离子在仪器内部电场环境下飞行轨迹的仿真模拟，该软件能在几何定义、用户编程、数据记录和图像可视化等方面可为各部分结构电源等参数输入、输出提供良好的交互接口[23]。SIMION 软件建模有三种方式，一是直接在 SIMION 软件内自定义绘制所需模型、二是通过 gem 语言进行编程建模、三是通过三维软件建模后导入，三种方式各有其特点可根据所探究模型的复杂程度及具体应用场景自由选择。本模拟中离子传输系统所采用的是通过三维建模之后导出 STL 文件，然后通过 SIMION 自带的 SL 工具导入到 SIMION 中，采用此方式建立模型对于结构复杂且具有三维建模背景的使用者而言，能极大的提升建模效率，再借助于 Lua 语言对各电极进行定义参量，进而对带电离子的飞行轨迹进行仿真，在单反射飞行时间质谱模拟则采用的 gem 语言编程建模，通过调用程序完成对电极的定义，两部分仿真模型均选取的是 0.5 mm/gu 的网格精度，进 TOF 前的屏蔽设计的狭缝较小，此结构单独设定了 0.1 mm/gu 的网格精度。

2.1 离子初始条件的设定

在模拟中首先需对离子的初始条件进行设定，但是样品在电感线圈中电离后飞入质谱仪的差分锥系统中的动能大小受到多种因素的影响，不仅电感耦合等离子体的温度、能量状态会影响离子的初始动能，差分锥的孔径大小及锥角等与锥相关的参数也会影响离子的动能，而且载气及辅助气的流量也影响着离子的

动能，总的来说，对于离子在差分锥中的初动能无准确的固定数值，通常在几电子伏特到几十电子伏特的范围之间。Farnsworth 等借助于高分辨激光诱导荧光光谱的实验方法测得其实验室自主搭建的 ICP-MS 简易装置中采样锥附近离子速度，孙传强等基于 Farnsworth 的实验数据通过理论计算自研样机的 ICP-MS 中距截取锥 3.5 mm 处 $^{115}In^{+}$初动能为 E_{115}=6.73 eV[20]。基于以上相关研究，考虑到本课题组自研仪器主要应用于大质量数元素测量，模拟使用的离子质量为 200，根据冲量定理 $I = Ft$（F 物体所受平均作用力，t 指物体受 F 作用时间）分析质量数 115 和 200 的离子所受作用力及时间相同，即所受冲量相同，根据动量定理 $p = mv$（m 指物体重量、v 指速度），此时 $F_{115}t = F_{200}t = m_{115}v_{115} = m_{200}v_{200}$，求得 $v_{200} = \frac{m_{115}v_{115}}{m_{200}}$，根据动能定理 $E = \frac{1}{2}mv^2$，将 v_{200} 带入 $E_{200} = \frac{1}{2}m_{200}v_{200}^2$，结合 $^{115}In^{+}$ 初动能为 E_{115} 可得 $E_{200} = E_{115}\frac{m_{115}}{m_{200}} \approx 3.87eV$，本次模拟离子的初始条件设定详细参数如表 1 所示，其中离子入射角是由所设计的截取锥的角度决定的，因此其发散角在-15°到 15°之间随机分布。

表 1 离子初始条件设定

Table 1 Ion initial conditions are set

参数 Parameters	数值 Value
初始动能 Initial kinetic energy	3.87 eV
初始位置 Initial position	截取锥后 3.5 mm 3.5 mm after intercepting the cone
离子入射半径 Radius of incidence of ions	0.5 mm
离子入射角 Ion angle of incidence	-15° 到 15° 随机分布 -15° to 15° random distribution
离子质量 mass	200 u
粒子数 Number of particles	600
电荷量 Charge	1 e

2.2 离子传输系统

离子传输系统是对经电感线圈电离作用之后及飞入飞行时间质谱之前结构的总称，主要是将电离产生的离子借助于大气压差分锥接口聚焦引导到真空设备中，首先经过偏转透镜的偏转功能消除光子及未电离中性离子的干扰后，进入到碰撞池进行碰撞，最后经过直流四极杆（Direct Current Quadrupoles, DCQ）和单透镜对离子束进行汇聚，以减小离子束的水平方向初始空间的分散，并调节离子束以合适的初速度进入飞行时间质谱的加速场，尽可能地使离子束以最优的状态引入飞行时间质谱，以达到提升质量分析器分辨率的目的。所模拟的离子传输系统，主要由差分接口锥、偏转透镜、碰撞池、单透镜组成，下面将进行详细的模拟及分析。

2.2.1 差分接口锥及偏转透镜

差分接口锥由热力学及气体动力学等复杂的作用，孙传强等借助于 SIMION 软件对离子提取进行了模拟及优化[20]，马海斌等利用激光诱导荧光对截取锥的传输效率进行了研究[24]，Farnsworth 不仅利用激光诱导荧光光谱法从对粒子在接口锥粒子运动状态及分布进行了探究，而且通过计算机模拟了粒子的运动状态及分布[25-26]。这方面已经有了很多深入的研究，故这里对此部分具体的物理过程不予深入探究。此部分设计要点是对电离后粒子进行筛选区分，去除负离子、光子、及未电离的中性物质对正离子信号的干扰，实现对粒子的选择。

在采样锥后设计了一个施加负电压的引导锥，不仅可以实现对正离子的聚焦引导，而且对产生的负离子进行阻止。在差分锥系统中着重探究了引导锥电压对正离子束作用，如表 2 所示，引导锥电压从 0 V 至

-60 V 变化时，正离子束在由最初的 13.70 mm 聚焦到 3.96 mm，同时离子通过率不断提升，在-30 V 时离子通过率就已经达到了 97%，同时随着引导锥电压的增加，离子飞出的动能也在增加。

离子束通过差分锥系统后，粒子束主要干扰只剩下中性粒子，为消除中性粒子的干扰，在差分锥后设计了两组偏转透镜，如图 2（a）中，①和④为第一组偏转透镜电极，②和③为第二组偏转透镜电极，在模拟时固定第一组偏转透镜电压为-60 V，通过调节第二组偏转透镜电极，使离子束实现离轴偏转，如图 3 所示，第二组偏转透镜电极施加-550 V 到-750 V 电压时，随着施加负电压的增大，正离子离轴飞出角度在增大，为保证离子束经偏转透镜系统水平运动到下一结构，最终施加-56 V 和-530 V 两组电压实现正离子（图 2（b）中离子）的“拐弯”通过，同时能将由引导锥运动出的 6 mm 离子束聚焦，经 2 mm 孔运动至下一结构，而且该孔可以对离子束边缘发散的离子进行阻止，离子通过率约 80%；此时光子和未电离的中性物质（图 2（a）中粒子）由于其飞行路径不受电场的影响而无法通过偏转区，从而达到了消除光子和中性粒子对正离子信号的干扰。

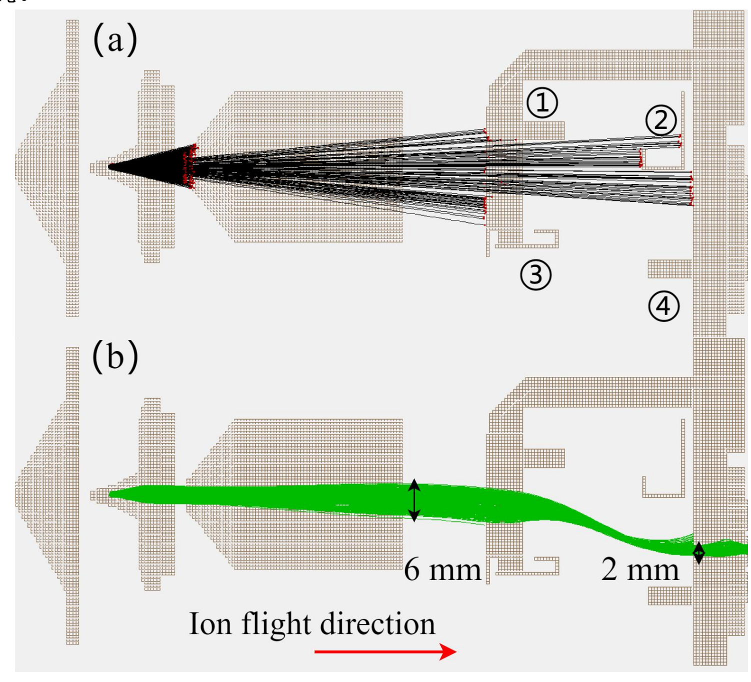


图 2 （a）施加两组偏转电压中性粒子（黑）飞行轨迹 (b)施加两组偏转电压正离子（绿）飞行轨迹

Fig.2 (a) Apply two sets of deflection voltages to a neutral particle (black) flight trajectory (b) Apply two sets of deflection voltages to positive ion (green) flight trajectories

表 2 引导锥施加电压对离子运动影响

Table 2 The influence of the voltage applied by the guide cone on the movement of the ions

电压 Voltage / V	离子束飞出引导锥直径 The ion beam flies out of the guide cone diameter / mm	离子通过率 Ion pass rate / %	离子动能 Ionic kinetic energy / eV
0	13.70	21	3.87
-10	9.09	47	7.26
-20	7.59	83	10.97
-30	6.09	97	14.15
-40	5.14	100	17.39
-50	4.27	100	20.61
-60	3.96	100	24.74

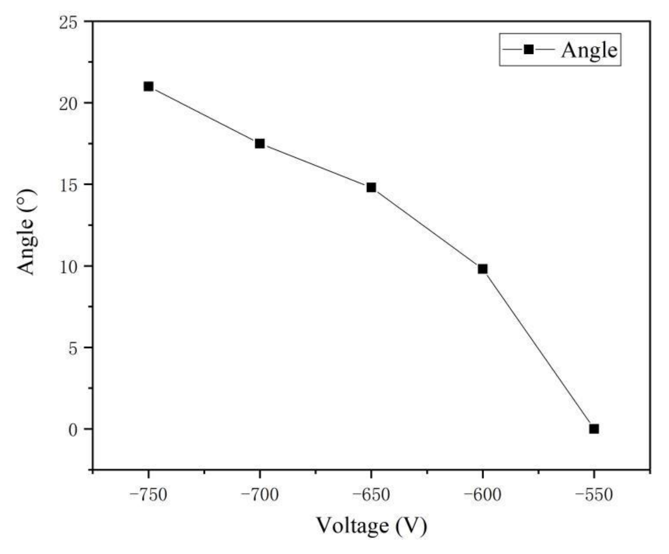


图 3 偏转电压对离子飞出角度影响

Fig.3 Effect of deflection voltage on ion fly-out angle

2.2.2 碰撞池及离子聚焦

碰撞池技术是当下主流电感耦合等离子体质谱仪消除多原子离子干扰的重要方法，其原理是通过向碰撞池内通入 H_2、He、NH_3、CH_4、Xe 等气体与干扰离子信号的离子进行碰撞或者反应，进而消除干扰离子信号对最终信号的影响[27-28]。目前常见的 ICP-MS 仪器碰撞池以四极杆、六极杆、八极杆为主，由于六极杆相对于四极杆有更高的碰撞效率，而又比八极杆结构简单，故选取六极杆作为碰撞池的主体。在模拟中所设计的六极杆采用长度为 130 mm，半径为 5 mm, 根据六极杆设计需满足的杆径比 0.5837，所设计的六极杆对杆距离为 9 mm。由于引导锥和两组偏转电极所施加负电压，使得正离子动能由原来的 3.87 eV 增加到 50 eV, 通过公式 $U = U_P \pm V_{rf} \cdot \sin(\omega t + \theta)$（$U_p$ 偏置电压，V_{rf} 射频电压）对六极杆碰撞池分别施加 U_p=-0.25 V，1 MHz 的射频电压 V_{rf}=200 V，探究碰撞池氦气压强对离子动能影响如图 4 所示，在 0.2 Pa 到 1.8 Pa 范围内，离子飞出碰撞池的动能随压强的增加而减小，在碰撞池压强为 1.6 Pa 时离子动能减速到 0.048 eV 飞出六极杆碰撞池。在模拟中所使用质量数为 200 u 单离子并未指定某种特定元素，因此未针对该质量数产生干扰的多原子离子进行碰撞消除干扰的探究，类比韩建华等针对 Fe^+与 $^{40}Ar^{16}O^+$横截面不同，碰撞池气压对离子聚焦、离子通过率的研究，模拟的最优碰撞池气压 1.6 Pa 与他们的 1.5 Pa 接近[27]，因此判定该模拟中采用 1.6 Pa 碰撞池气压能通过碰撞截面的不同消除产生干扰的离子。

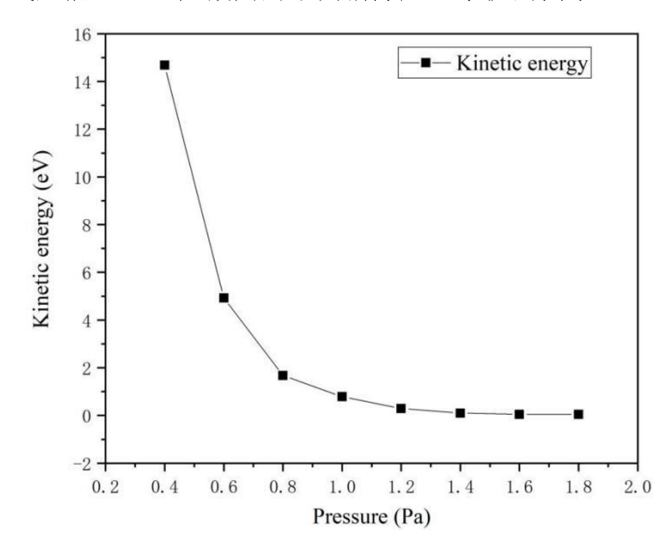


图 4 碰撞池压强对离子动能影响

Fig.4 Effect of collision cell pressure on ionic kinetic energy

离子从碰撞池运动出呈发散状态，而且动能较低不利于质量分析器工作，因此在碰撞池出口设计一直流四极杆，该结构是由一个内径为 30 mm、外径为 40 mm、长度为 30 mm 的圆柱筒等分成四份形成的弧板构成（如图 5(a)所示），通过对四个电极分别施加电压可以控制离子束的汇聚中心，以便减少 DCQ 之前元件加工及组装误差，如图 5(b)所示在 DCQ 后添加 Output orifice 引出电极，可以对飞出离子的动能进行调控。在四个弧板电极施加 0.1 V 电压，模拟 Output orifice 电极对离子动能影响，如图 6 所示离子运动出 DCQ 的动能随着 Output orifice 电极所施加负电压的增大而增大，可见通过 DCQ 系统 Output orifice 电极能对离子束的动能根据实际需求进行动态调节。

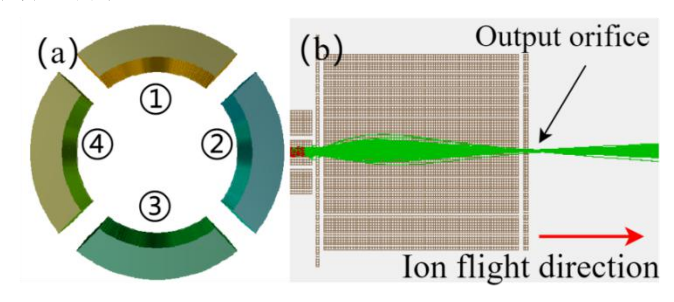


图 5　（a）直流四极杆模型图　（b）离子飞出单直流四极杆轨迹

Fig.5　(a) DC quadrupole model diagram　(b) Ions flying out of a single DC quadrupole

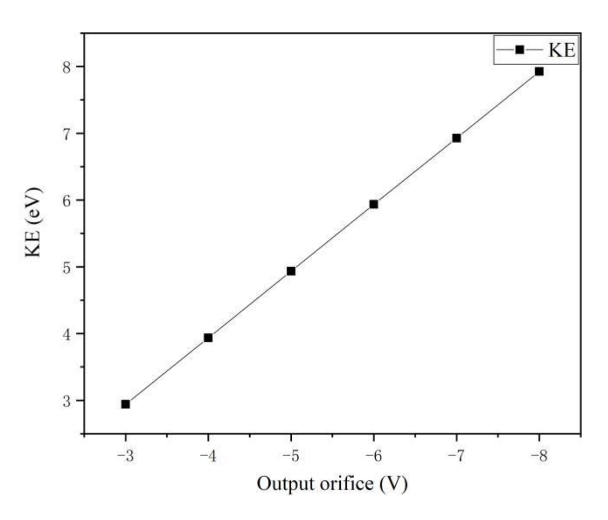


图 6　DCQ 系统 Output orifice 电极与离子动能关系图

Fig.6　Diagram of the relationship between the output orifice electrode and ion kinetic energy of the DCQ system

DCQ 结构能对离子束进行速度的调控，但是运动出的离子束仍旧存在速度的径向发散，在 DCQ 后添加单透镜对离子束进行再次聚焦，使得离子束接近水平飞入 TOF 质量分析器的脉冲加速场，从而可以减少水平方向初始速度的发散[29]，加强离子的利用率，所设计的单透镜是由三个内径为 8 mm、外径为 40 mm、厚度为 10 mm 的空心圆柱构成，将离子束径向速度发散转换成空间发散，使离子束水平运动至质量分析器。虽然单透镜系统能将离子的初始速度分散转换成空间分散，但是飞行时间质量分析器的分辨率也受离子束空间分散的影响，因此在 TOF 加速场前设计了带狭缝的接地电极，通过狭缝的宽度控制离子束飞入质量分析器初始空间的分散，黄正旭在其模拟的高分辨垂直引入式飞行时间质谱仪中发现当狭缝宽度小于 3 mm 时，对分辨率影响较小[30]，在该装置模拟中质量分析器较为紧凑，因此设计了长度为 2 mm、宽度为 1 mm 的狭缝，进入 TOF 加速场的离子束通过率受入口狭缝的宽度进行调节，为保证 TOF 的分辨率，这里不得不以牺牲离子的通过率为代价，这与 Myers 等搭建的 ICP-TOF-MS 利用狭缝控制离子束形状但牺牲离子通过量保证 TOF 分辨率的实验结果相似[16-17]，在实际仪器搭建中，我们可通过调节在 TOF 前狭缝的宽度来得到同时满足分辨率及灵敏度的最优狭缝宽度。

对引导锥施加-30 V、第一组偏转施加-56 V、第二组偏转电极施加-530 V，碰撞池采用频率 1MHz 的 200 V 射频电压，碰撞气压强为 1.6 Pa，DCQ 的四个弧板电极分别施加 0.1 V 、Output orifice 引出电极施加-4 V、

单透镜系统前后两电极施加-4.5 V、单透镜系统中间电极施加-2 V 电压时，离子最终能够以 4 eV 左右动能向前水平运动，经过开有 2.0 mm*1.0 mm 的狭缝进入 TOF 加速场，整个离子传输系统的模拟运动轨迹如图 7 所示。

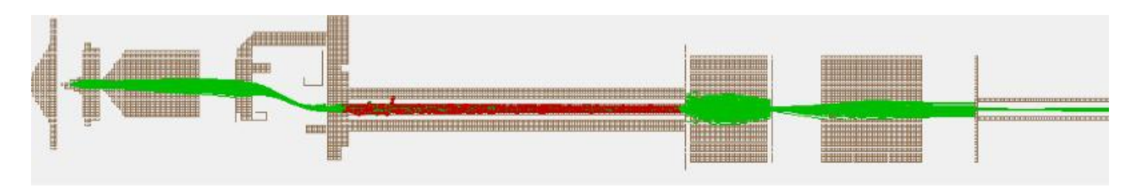


图 7 离子传输系统整体模拟

Fig.7 Integral simulation of ion transport system

2.3 单反射飞行时间质谱

飞行时间质谱具有灵敏度高、传输效率高、检测速度快等优点[31]，按照离子运动轨迹可分为直线式和反射式两大类，其中反射式飞行时间质量分析器通过正交加速场对离子施加的垂直加速技术、双场加速聚焦技术、双场反射器二阶能量聚焦技术补偿离子在飞行时间质量分析器中的初始空间分散与初始能量分散[32]，延长了离子的飞行时间，具有更高的分辨率，因此该模拟中选用单反射飞行时间质量分析器。在离子传输系统中的单透镜作用下，离子束最终以 2.0 mm*1.0 mm 的方形以动能 4 eV 水平运动至质量分析器加速场，用 3.8 eV-4.2 eV、水平方向初始速度发散±0.8°作为飞行时间质谱脉冲场离子的初始状态，所模拟的飞行时间质谱电极分布结构及模拟的离子飞行轨迹如图 8 所示。

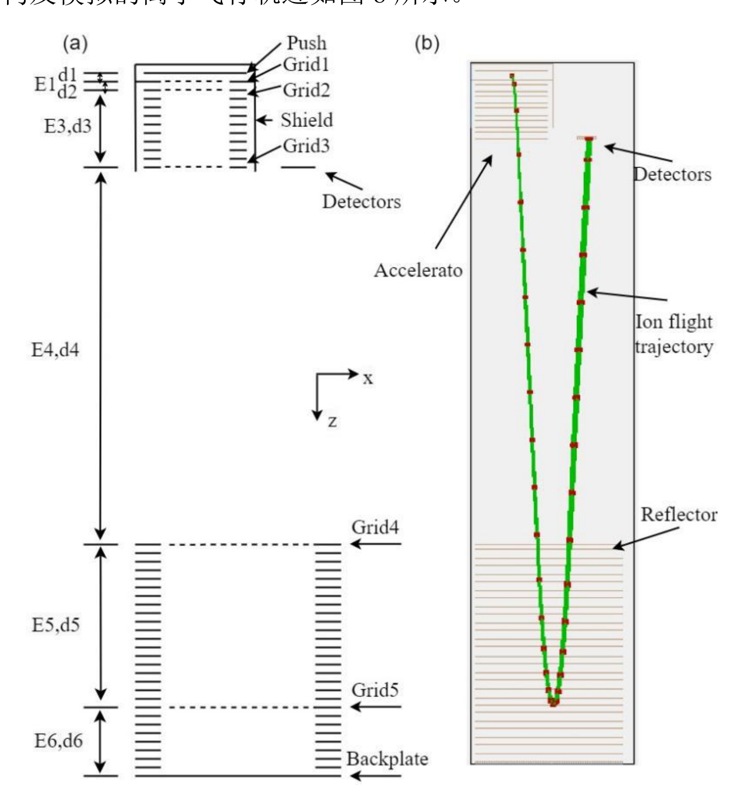


图 8 （a）单反射飞行时间质谱电极分布结构图 （b）SIMION 模拟离子飞行轨迹

Fig.8 (a) Single-reflection time-of-flight mass spectrometry electrode distribution structure and (b) SIMION simulated ion flight trajectory

单反射飞行时间质量分析器的设计要点在于其二阶能量聚焦的实现。模拟中首先设定加速场各电极参数：脉冲场推斥电极为 200 V、栅网 1 为 0 V、脉冲场栅网 2 为-166 V、加速电压栅网 3 为-1600 V、栅网 4 为-1600 V，根据离子在电场中受力运动规律，得单反射飞行时间质量分析器中总飞行时间为

$$T(z)=\sqrt{\frac{2m}{qE_1}}\left[(1-\frac{E_1}{E_3})\sqrt{z}+(\frac{E_1}{E_3}+\frac{2E_1}{E_5})\sqrt{z+\frac{E_3d_3}{E_1}}+\frac{d_4}{\sqrt{z+\frac{E_3d_3}{E_1}}}+2(\frac{E_1}{E_6}-\frac{E_1}{E_5})\sqrt{z+\frac{E_3d_3}{E_1}-\frac{E_5d_5}{E_1}}\right]$$

（其中 z 为离子距栅网 2 的距离）[30,33]。为满足二阶聚焦，对 T（z）在 z=z_0 进行泰勒展开，令一阶导、二阶导求解可得 E_1 与 E_5、E_6 关系式，当离子中心 z_0 位于推斥电极及栅网 1 的中心时，即距离栅网 2 为 8.25 mm 时进而求得 E5≈12.5 V/m，E6≈12.3V/m，根据场强公式 E=U/d，求得一级反射栅网 5 电压约 49.5 V，二级反射的反射器背板电压约 724.9 V。在所求的理论电压附近使用控制变量法首先固定反射器背板电极电压、优化栅网 5，然后固定栅网 5 电压、优化反射器背板电压，借助于 SIMION 的 Lua 程序生成的飞行时间与频率直方图进行质谱分辨率的计算分析，得到所设计的单反射飞行时间质量分析器分辨率的模拟值可达 4000 左右，此质量分辨下的模拟参数如表 3 所示，模拟质量分辨的飞行时间与频率直方图、高斯拟合计算如图 9 所示，质量分析器的设计及优化是提升分辨率的前提条件，实际研制搭建中分辨率会受到机械加工精度、装配精度、电子精度、离子传输系统的聚焦效果等因素的影响[34]，比如电子精度方面，我们通过模拟发现加速场电压误差为万分之一时分辨率受到大约百分之十的影响。

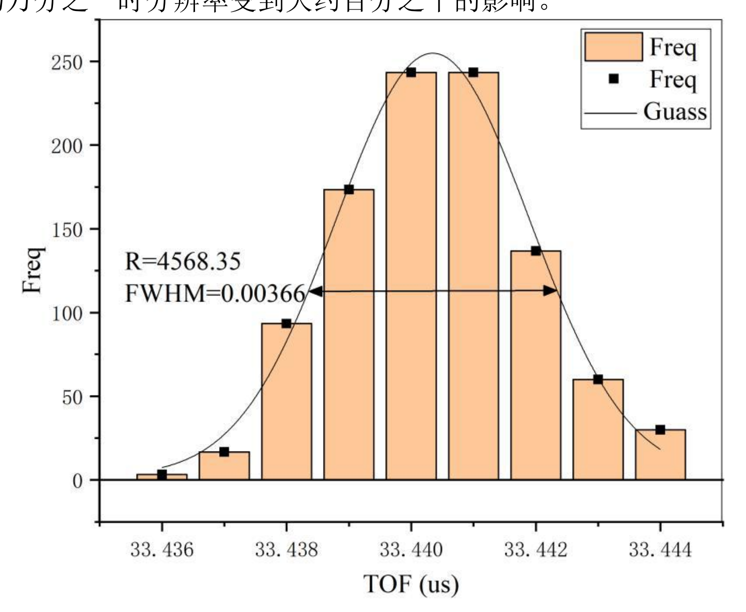


图 9　飞行时间与频率直方图及高斯拟合分辨率

Fig.9　Time-of-flight and frequency histogram and Gaussian fitting resolution

表 3　单反射飞行时间质谱模拟参数

Table 3　Single-reflection time-of-flight mass spectrometry simulation parameters

参数 Parameters	数值 Value	参数 Parameters	数值 Value
离子动能 KE Ionic kinetic energy	3.8-4.2 eV	离子形状 Ionic shape	2.0 mm*1.0 mm
推斥 I 区 d1 Pulse region	6.0 mm	推斥电极 Push	200 V
推斥 II 区 d2 Pulse region	5.0 mm	栅网 1 Grid1	0 V
加速区 d3 Accelerate region	45 mm	栅网 2 Grid2	-200 V
无场飞行区 d4 No field flight region	347 mm	栅网 3 Grid3	-1600 V
一级反射区 d5 Primary reflection zone	132 mm	栅网 4 Grid4	-1600 V
二级反射区 d6	155 mm	栅网 5 Grid5	48 V

Secondary reflection zone			
入口狭缝 Entrance slits	1.0 mm*1.0 mm	背板 Backplate	680 V
屏蔽 Shield	0 V	探测器 Detectors	-1600 V

3 结语

本文通过对电感耦合等离子体-飞行时间质谱（ICP-TOF-MS）的物理设计与仿真，探究了离子传输系统系统的差分锥、偏转透镜、碰撞池、单透镜对离子运动的影响，对单反射飞行时间质量分析器分辨率进行了调节优化。通过仿真验证了偏转透镜系统对中性粒子及光子干扰的消除，碰撞池在模拟的氦气碰撞模式下，最优碰撞气压为 1.6 Pa，DCQ 和单透镜联用能够调节离子束以 4 eV 的初始速度聚焦引入单反射飞行时间质量分析器，所设计的单反射飞行时间质量分析器在我们模拟优化的条件下质量分辨可达 4000 左右，验证了各系统设计的合理性，为结构设计、搭建及调试提供重要的参考依据。

作者贡献声明

周源负责方案设计、模拟及论文初稿的撰写，韩昌财负责模拟的指导及优化，费泽杰负责方案设计分析，刘艳成负责论文论文审阅，董常武负责论文的修改，刘洪涛负责论文整体设计、审阅及经费支持。

参考文献

1 Houk R S, Fassel V A, Flesch G D, *et al*. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements[J]. Analytical Chemistry, 1980, **52**(14): 2283-2289. DOI: https://doi.org/10.1021/ac50064a012.

2 白彬, 吴子仁, 段雨薇. 电感耦合等离子体质谱法在土壤环境监测中的应用及进展[J]. 化工设计通讯, 2023, **49**(05): 152-154. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6490.2023.05.052.
Bai Bin, Wu Ziren, Duan Yuwei. Application and progress of inductively coupled plasma mass spectrometry in soil environmental monitoring[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2023, **49**(05): 152-154. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6490.2023.05.052.

3 武宝利, 薛向明, 曾志伟. 电感耦合等离子体质谱在核工业分析中的应用[J]. 冶金分析, 2024, **44**(05): 54-61. DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.012456.
WU Baoli, XUE Xiangming, ZENG Zhiwei. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in nuclear industry analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2024, **44**(5): 54-61. DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.012456.

4 罗宁, 张劲松, 梁帮宏, 等. ThO_2 反应堆辐照后的核素分离与分析[J]. 核技术, 2019, **42**(08): 89-94. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.080605.
LUO Ning, ZHANG Jinsong, LIANG Banghong, *et al*. Radionuclides separation and analysis after ThO_2 irradiation in reactor[J]. Nuclear Techniques, 2019, **42**(08): 89-94. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.080605.

5 袁影, 王思广. 电感耦合等离子体质谱法测定单晶铜中痕量放射性核素钍和铀的含量[J]. 核技术, 2018, **41**(9): 090301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.090301.
YUAN Ying, WANG Siguang. Determination of thorium and uranium in copper using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Nuclear techniques, 2018, **41**(9): 090301 DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.090301.

6 王涛. ICP-MS 法在食品多元素分析检测中的应用[J]. 食品安全导刊, 2024, (16): 166-168. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2024.16.036.
WANG Tao. Application of ICP-MS method in multi-element analysis and detection of food[J]. China Food Safety Magazine, 2024, (16): 166-168. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2024.16.036.

7 徐洪杰, 戴志敏, 蔡翔舟, 等. 钍基熔盐堆和核能综合利用[J]. 现代物理知识, 2018, **30**(04): 25-34.DOI: 10.13405/j.cnki.xdwz.2018.04.007.
XU Hongjie, DAI Zhimin, CAI Xiangzhou, *et al*. Thorium-based molten salt reactor and Comprehensive Utilization of Nuclear Energy[J]. Modern Physics, 2018, **30**(4): 25–34. DOI: 10.13405/j.cnki.xdwz.2018.04.007.

8 韩玲, 唐圆圆, 葛敏, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定 $LiF-UF_4$ 和 $LiF-ThF_4$ 熔盐中主量金属元素的含量[J]. 核技术,

2024, **47**(03): 118-124. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.030603.
HAN Ling, TANG Yuanyuan, GE Min, *et al*. Determination of primary metal elements in LiF-UF_4 and LiF-ThF_4 molten salts via inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Nuclear Techniques, 2024, **47**(03): 030603. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.030603.

9 牛永生, 孙理鑫, 王保柱, 等. 热室内设备远程操作评估及干法工艺验证[J]. 核技术, 2024, **47**(12): 120301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.120301. CSTR：　32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2024.47.120301.
NIU Yongsheng, SUN Lixin, WANG Baozhu, *et al*. The evaluation of equipment remote operation and pyroprocessing verification in hot cell[J]. Nuclear Techniques, 2024, **47**(12): 120301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.120301. CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2024.47.120301.

10 高立本, 董玉杰. 高温气冷堆及其乏燃料中核素的质谱分析技术[J]. 质谱学报, 2017, **38**(03): 349-360.
GAO Liben, DONG Yu jie. Research Progress of Inorganic Mass Spectrometry Applied to Analysis of Nuclear Elements from High-Temperature Gas-Cooled Reactor and Its Spent Fuel[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, **38**(03): 349-360. DOI: 10.7538/zpxb.youxian.2016.0061.

11 HOU Xiaolin, PER ROOS. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental,biological and nuclear waste samples[J]. Analytica chimica acta, 2008, **608**(2): 105-139. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.012.

12 Van Acker T, Theiner S, Bolea-Fernandez E, *et al*. Inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Nature Reviews Methods Primers, 2023, **3**(1): 52. DOI: 10.1038/s43586-023-00235-w.

13 Gäbler H. Applications of magnetic sector ICP-MS in geochemistry[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2002, **75**(1): 1-15. DOI: https://doi.org/10.1016/S0375-6742(01)00197-2.

14 王德华, 孙传强, 汪曣. 电感耦合等离子体飞行时间质谱仪器的发展与应用[J]. 分析仪器, **2021**(04): 1-10. DOI: 10.3969/j.issn.1001-232x.2021.04.001.
Wang Dehua, Sun Chuanqiang, Wang Yan. Development and application of inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer[J]. Analytical Instrumentation, **2021**(04): 1-10. DOI: 10.3969/j.issn.1001-232x.2021.04.001.

15 Myers D P, Hieftje G M. Preliminary design considerations and characteristics of an inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometer[J]. Microchemical journal, 1993, **48**(3): 259-277. DOI: 10.1006/MCHJ.1993.1102.

16 P D M , G L , P Y , *et al*. An inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometer for elemental analysis. Part I: Optimization and characteristics[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1994, **5**(11): 1008-16. DOI: 10.1016/1044-0305（94）80019-7.

17 Myers D , Li G , Mahoney P , *et al*. An inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometer for elemental analysis. Part II: Direct current quadrupole lens system for improved performance[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1995, **6**(5): 400-410. DOI: 10.1016/1044-0305（95）00026-A.

18 Sakata K ,Yamada N ,Sugiyama N .Ion trajectory simulation of inductively coupled plasma mass spectrometry based on plasma-interface behavior[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, **56**(7): 1249-1261. DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00222-1.

19 Yogesh K , K. R B , E. R , *et al*. Development of an indigenous multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Indian Journal of Physics, 2023, **98**(7): 2559-2570. DOI: 10.1007/S12648-023-03012-3.

20 孙传强，赵学玒，汪曣. ICP-MS 离子提取模型的建立与传输透镜的参数优化[J]. 真空科学与技术学报, 2012, **32**(10): 928-932. DOI: 10.3969/j.issn.1672-7126.2012.10.14.
Sun Chuanqiang, Zhao Xuehong, Wang Yan. Ion Extraction Model and Parameter Optimization of Transmission Lens Ion Extraction Model and Parameter Optimization of Transmission Lens[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2012, **32**(10): 928-932. DOI: 10.3969/j.issn.1672-7126.2012.10.14.

21 C S W , R M B. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects[J]. The Clinical biochemist. Reviews, 2019, **40**(3): 115-133. DOI: 10.33176/aacb-19-00024.

22 肖亚兵, 蔡国瑞, 王伟. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术进展[J]. 食品研究与开发, 2013, **34**(08): 124-129. DOI：10.3969/j.issn.1005-6521.2013.08.034.

XIAO Yabing，CAI Guorui，WANG Wei. Progress in Techniques of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Food Research and Development, 2013, **34**(08): 124-129. DOI：10.3969/j.issn.1005-6521.2013.08.034.

23 尹毅, 张红强, 彭雄刚, 等. 管径渐缩式静电透镜束流动力学研究[J]. 核技术, 2023, **46**(10): 100201. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.100201.

YIN Yi, ZHANG Hongqiang, PENG Xionggang, *et al*. Beam dynamics study of electrostatic lens with tube diameter gradually decreasing[J]. Nuclear Techniques, 2023, **46**(10): 100201. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.100201.

24 马海斌, 张运臣, 王林同. 电感耦合等离子体质谱仪截取锥离子传递效率的探讨[J]. 冶金分析, 2017, **37**(09): 11-16. DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.010146.

MA Haibin, ZHANG Yuncheng, WANG Lintong. Discussion on ion transmission efficiency in skimmer cone of inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Metallurgical Analysis, 2017, **37**(09): 11-16. DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.010146.

25 Duersch B S, Ciocan A, Farnsworth B P, *et al*. Optical measurements of ion density in the second vacuum stage of an inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Spectrochimica Acta, Part B. Atomic Spectroscopy, 1998, **53**(4): 569-579. DOI: https://doi.org/10.1016/S0584-8547（98）00094-9.

26 Farnsworth B P, Spencer L R .Ion sampling and transport in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 134105-122. DOI: 10.1016/j.sab.2017.06.009.

27 韩建华, 孙传强, 汪曣, 等. 电感耦合等离子体质谱中碰撞反应池的模拟探讨[J]. 冶金分析, 2014, **34**(09): 1-7. DOI: 10.13228/j.issn.1000-7571.2014.09.001.

HAN Jianhua, SUN Chuanqiang, WANG Yan, *et al*. Discussion on the simulation of collision reaction cell in inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, **34**(09): 1-7. DOI: 10.13228/j.issn.1000-7571.2014.09.001.

28 Diez-Fernández S, Isnard H, Nonell A, *et al*. Radionuclide analysis using collision – reaction cell ICP-MS technology: a review[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, **35**(12): 2793-2819. DOI: 10.1039/D0JA00211A.

29 Journal S B . Generated and shifted of Ion beams By Electrostatic Lenses Einzel lens[J]. College of Science for Women, University of Baghdad, 2015, **12**(4). DOI: 10.21123/bsj.12.4.814-821.

30 黄正旭.高分辨垂直引入式飞行时间质谱仪原理及设计[D]. 广州：中国科学院广州地球化学研究所, 2009.

HUANG Zhengxu. Principle and Design of High Mass Resolving Power Time-of-Flight Mass Spectrometer with Orthogonal Extraction[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2009.

31 袁祥龙, 李志明, 翟利华, 等. 飞行时间质谱宽能量聚焦反射器设计[J]. 质谱学报, 2018, **39**(01): 28-35.

YUAN Xianglong, LI Zhiming, ZHAI Lihua, *et al*. Design of Broad Energy Range Focusing Reflectron for Time of Flight Mass Spectrometer[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, **39**(01): 28-35. DOI: 10.7538/zpxb.2017.0038.

32 Ulrich B . Time-of-flight mass spectrometry: Introduction to the basics.[J]. Mass spectrometry reviews, 2017, **36**(1): 86-109. DOI: 10.1002/mas.21520.

33 杨芃原, 李顺祥, 贾滨, 等. 飞行时间质谱和高性能电子学控制技术[J]. 质谱学报, 2020, **41**(01): 1-10.YANG Pengyuan, LI Shunxiang , JIA Bin, *et al*. Time-of-Flight Mass Spectrometry and High-Performance Electronics Control Technology[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2020, **41**(01): 1-10. DOI: 10.7538/zpxb.2019.0026.

34 何坚, 黄如俊, 李刚, 等. 小型高分辨电子轰击离子源反射式飞行时间质谱仪的研制[J]. 分析化学, 2012, **40**(10): 1616-1621. DOI: 10.3724/SP.J.1096.2012.20403.

HE Jian, HUANG Rujun, LI Gang, *et al*. Development of a Miniature High Resolution Electron Impact Ion Source Time-of-Flight Mass Spectrometer[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, **40**(10): 1616-1621. DOI: 10.3724/SP.J.1096.2012.20403.